

funden haben, wird auch die nieder-molekulare O-Acetyl-lactaminsäure-lactose von Influenza-Virus-B-Lee (durch Adsorption an Erythrocyten gereinigt) bei p_H 6 leicht unter Ablösung der Lactose gespalten. Die Konstitutionsaufklärung dieser Substanz verspricht daher einen Einblick in die chemische Natur der Bindungen, die vom Virus enzymatisch gelöst werden. Die O-Acetyl-lactaminsäure-lactose wird auch vom RDE, dem *receptor destroying enzyme* der Choleravibrien, unter Freisetzung von Lactaminsäure bzw. von O-Acetyl-lactaminsäure hydrolytisch gespalten.

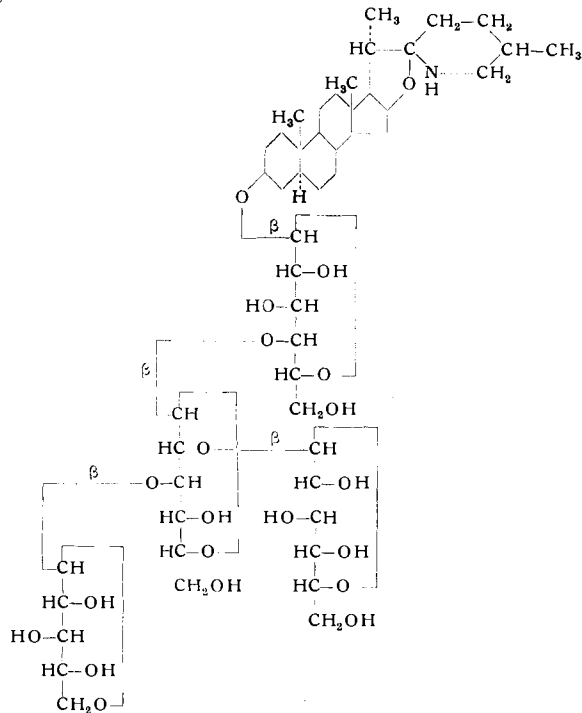
Eingegangen am 1. März 1956 [Z 301]

Die Konstitution des Tomatins

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN,
Dr. IRMENTRAUT LÖW und H. TRISCHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Das mit dem Aglykon (Tomatidin) verknüpfte, in Substanz noch unbekannte Tetrasaccharid (Lycotetraose), das aus 1 Mol α -Galactose, 2 Mol α -Glucose und 1 Mol α -Xylose aufgebaut ist, hat sich als verzweigt erwiesen. Wir haben die Lycotriose¹⁾ (2,5 g aus 50 g Tomatin) mit braunem Palladiumhydroxyd-Bariumsulfat²⁾ hydriert und den krist. Lycotriit in Dimethylformamid³⁾ permethyliert⁴⁾. Die Säurespaltung lieferte in guter Ausbeute neben 1,2,3,5,6-Pentamethyl-dulcitol und 2,3,4,6-Tetramethyl- α -glucose 3,4,6-Trimethyl- α -glucose. Diese (Ber. C 48,64 H 8,16, OCH₃ 41,89 Gef. C 48,84 H 8,25 OCH₃ 41,74) hat sich nach Drehung ($[\alpha]_D^{25} = +75^\circ$, H₂O), R_F -Wert, Verbrauch von 1,0 Mol Perjodsäure sowie durch ihr Phenylsazon (gelbe Stäbchen vom Fp und Misch-Fp 77–79°C, IR-Spektrum und Debye-Scherrer-Linien) als identisch mit 3,4,6-Trimethyl- α -glucose aus 3,4,6-Trimethyl- α -glucal⁵⁾ erwiesen. Die Lycotriose > α -Galactose > α -Glucose > α -Xylose ist somit β -D-Glucopyranosyl (1 → 2)- β -D-glucopyranosyl (1 → 4)- α -D-galactopyranose. 3,4,6-Trimethyl- α -glucose wurde auch erhalten, wenn aus Tomatin zunächst mit verd. Säure nur die α -Xylose abgespalten und das so gewonnene krist. β -Tomatin permethyliert und hydrolysiert wurde.



Wird permethyliertes Tomatin (Jodmethylat Ber. OCH₃ 27,4, Gef. OCH₃ 27,0) mit Säure gespalten, so erhält man, gleichfalls in guter Ausbeute, an Stelle von 3,4,6-Trimethyl- die 4,6-Dimethyl- α -glucose vom Fp 163–164°C, $[\alpha]_D^{25} = +118^\circ$ (3 min) → +67,5° (c = 0,66 in H₂O), die mit einem von Prof. Dr. O. Th.

¹⁾ Chem. Ber. 86, 1027 [1953].

²⁾ Diese Ztschr. 67, 785 [1955].

³⁾ Ebenda 67, 32 [1955].

⁴⁾ Vgl. R. Kuhn u. H. H. Baer, Chem. Ber. 89, 504 [1956].

⁵⁾ Vgl. die Darstellung von 3,4,6-Trimethyl- α -galactose aus 3,4,6-Trimethyl- α -galactal bei R. Kuhn u. H. H. Baer, Chem. Ber. 88, 1537 [1955].

Schmidt freundlicherweise überlassenen Vergleichspräparat keine Schmelzpunkterniedrigung gab und mit diesem auch im R_F -Wert übereinstimmte. Die α -Xylose ist somit verknüpft mit dem Hydroxyl am C-Atom 3 des Glucose-Restes der Lycobiose (> α -Galactose > α -Glucose). Dem Tomatin, dessen Aglykon strukturell bereits geklärt ist⁶⁾, kommt demnach nebenstehende Formel zu.

Entsprechend der Pyranose-Struktur des α -Xylose-Restes gibt Tomatin mit Perjodsäure und anschließend mit Natriumborhydrid⁷⁾ neben Glycerin auch Äthylenglykol. Nach allen vorliegenden Abbauergebnissen ist das Tetrasaccharid des Demissins mit dem des Tomatins identisch.

Eingegangen am 2. März 1956 [Z 302]

Nachweis von 3,4-Benzpyren unter den Rauchprodukten

Von Prof. Dr. H. LETTRÉ,
Dr. A. JAHN und CH. HAUSBECK

Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg

Das Problem eines Zusammenhangs zwischen Rauchen und Krebs ist in neuerer Zeit wieder stark diskutiert worden⁸⁾. Im kondensierten Rauch von in einer Rauchmaschine gerauchten Zigaretten konnten aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter 3,4-Benzpyren, nachgewiesen werden⁹⁾. 1935 haben Schürch und Winterstein¹⁰⁾ in einem Teer, der durch Kondensation des Rauches von maschinell gerauchten Zigarren erhalten wurde, durch chromatographische Adsorption keine aromatischen Kohlenwasserstoffe nachweisen können. Wir haben die nach dem Rauchen von Zigarren verbleibenden Reststücke gesammelt, mit Aceton extrahiert und den aus dem Gesamtextrakt gewonnenen, in Cyclohexan löslichen, neutralen Anteil der chromatographischen Adsorption an Aluminiumoxyd unterworfen. Hierbei konnten Fraktionen erhalten werden, die nach dem Absorptionsspektrum aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter das cancerogene 3,4-Benzpyren, enthalten¹¹⁾. Die negativen Ergebnisse von Schürch und Winterstein¹⁰⁾ sind nach unseren Erfahrungen so zu erklären, daß nur aus Cyclohexan (oder weniger gut Petroläther) eine Auftrennung erzielt werden kann, während mit anderen Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Methanol und Mischungen keine Abtrennung von Fraktionen möglich ist, die ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigen. Die Absolutmenge an 3,4-Benzpyren kann nach der Absorption auf etwa 400 γ aus 1500 Zigarrenreststücken geschätzt werden. Eine zunächst gewonnene, stark angereicherte Fraktion enthielt bei einem Gesamtgewicht von 28 mg ca. 100 γ 3,4-Benzpyren, also 0,36 % (ca. 3600fache Anreicherung). Eine Isolierung des Benzpyrens in Substanz ist aus den uns zur Verfügung stehenden Materialmengen daher nicht möglich. Wir haben zunächst geprüft, ob in Mischungen von 3,4-Benzpyren mit verschiedenen Fraktionen des Tabakteers das Benzpyren durch das Absorptionsspektrum qualitativ und quantitativ bestimmt werden kann. Durch die Zugabe der Begleitstoffe kann eine Verschiebung der Maxima eintreten, jedoch ist die qualitative Identifizierung auch in den Gemischen möglich. Quantitativ sind natürlich große Fehlermöglichkeiten gegeben. Durch wiederholte Adsorption der Benzpyren-haltigen Fraktionen wurde eine weitere Auftrennung und Anreicherung angestrebt. Es war möglich, hierbei teilweise die Grundabsorption der Begleitsubstanzen zu vermindern, so daß ein Absorptionsspektrum resultiert, in dem der Verlauf der Absorption des 3,4-Benzpyrens besser zum Ausdruck kommt. In Bild 1 ist eine Kurve (I) einer Fraktion der von reinem 3,4-Benzpyren (c = 3 mg/l, Kurve II) gegenübergestellt. Wir halten es nach unseren Ergebnissen für sehr wahrscheinlich, daß die im Tabakteer vorhandene Substanz dieser Fraktion 3,4-Benzpyren ist. Da wir vergleichend aus nicht gerauchten Zigarren bei gleicher Fraktionierungsmethode keine Fraktionen mit dieser Absorption erhalten haben, muß dieses sich während des Rauchprozesses gebildet haben. Die Bedingungen des Rauchprozesses

⁶⁾ R. Kuhn u. I. Löw, Chem. Ber. 85, 416 [1952]; R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, diese Ztschr. 64, 397 [1952]; Chem. Ber. 86, 372 [1953]; F. C. Uhle u. J. A. Moore, J. Amer. chem. Soc. 76, 6412 [1954]. Die Konfiguration an den C-Atomen 22 und 25 ist noch nicht eindeutig anzugeben.

⁷⁾ Nach M. Viscontini, D. Hoch u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 38, 642 [1955].

⁸⁾ F. Lickint: Ätiologie und Prophylaxe des Lungen-Krebses als ein Problem der Gewerbehygiene und des Tabakrauches. Dresden, Theodor Steinkopff 1953. E. L. Wynder, E. A. Graham u. A. B. Croninger, Cancer Res. 13, 855 [1953]. A. Ochsner: Smoking and Cancer. London, F. Müller 1955.

⁹⁾ B. T. Commins, R. L. Cooper u. A. J. Lindsey, Brit. J. Cancer 8, 296 [1954]. R. L. Cooper, A. J. Lindsey u. R. E. Waller, Chem. and Ind. 1954, 1418. C. Seelkopf, Z. Lebensmittelunters. u. -forschung 1955, 218.

¹⁰⁾ O. Schürch u. A. Winterstein, Z. Krebsforsch. 42, 76 [1935].

¹¹⁾ H. Lettré u. A. Jahn, Naturwissenschaften 42, 210 [1955].

umfassen die Möglichkeiten des Schwelens, der unvollständigen Verbrennung und der pyrogenen Zersetzung organischen Materials, so daß die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe wie bei der Bildung des Steinkohlenteers möglich ist. Die Gesamtmenge an Benzpyren, die wir aus mehreren kg der Zigarrenreststücke angereichert haben, liegt unter 1 mg. Es ist unmöglich, den biologischen Nachweis einer cancerogenen Wirkung der Fraktionen zu führen, da eine Krebsentstehung nur erwartet werden könnte, wenn das gesamte Material einer einzigen Maus appliziert würde. Würde man das Gesamtmaterial, wie es die Notwendigkeiten des Tierversuchs erfordern, auf zwanzig Mäuse verteilen, so würde die Wahrscheinlichkeit der Krebsentstehung sehr gering sein. Diese

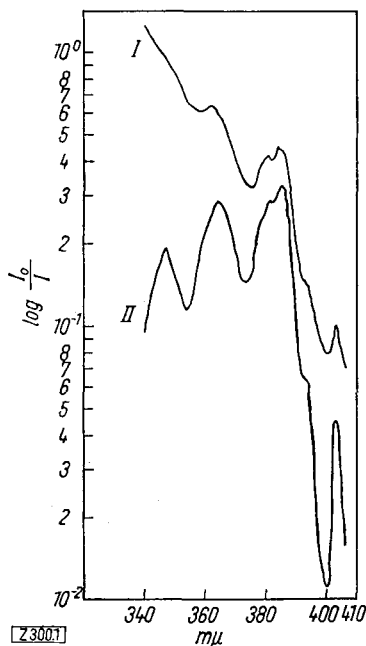


Bild 1

Kurve I: Absorption einer Fraktion aus Extrakten von Zigarrenreststücken. Kurve II: Absorption von 3,4-Benzpyren ($c = 0,003$ g/l). Diese Konzentration entspricht derjenigen, die aus Kurve I ermittelt werden kann. Lösungsmittel: Cyclohexan

Überlegung gilt nur unter der Voraussetzung, daß in den Fraktionen das 3,4-Benzpyren der einzige Stoff mit krebserzeugender Wirkung ist und daß die Begleitstoffe nicht die Krebsentstehung begünstigen (cocarcinogene Wirkung).

Eingegangen am 27. Februar 1956 [Z 300]

Siliciumsubhydrid (SiH_n)

Von Prof. Dr. G. SCHOTT, cand. chem. W. HERRMANN und cand. chem. E. HIRSCHMANN

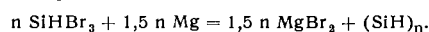
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Rostock

Neben den Silanen der Zusammensetzung $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ bzw. $(\text{SiH}_2)_n$, die kettenförmige Struktur besitzen, sind von besonderem Interesse Wasserstoff-ärmere Verbindungen, bei denen eine flächenhafte oder räumliche Vernetzung durch Si-Si-Bindungen angenommen werden muß.

Es liegen Angaben vor, nach denen durch Einwirkung von stillen elektrischen Entladungen, Bestrahlung oder von starken Reduktionsmitteln auf Silane in sehr geringem Umfange die Bildung von Produkten der Zusammensetzung $(\text{SiH}_{1,18})_n$ bis $(\text{SiH}_{1,7})_n$ beobachtet werden konnte¹⁻³. Die Produkte streben offenbar der Zusammensetzung $(\text{SiH})_n$ zu, erreichen sie aber nicht. Im Gegensatz hierzu konnten innerhalb der Gruppe der Subhalogenide Produkte der Zusammensetzung $(\text{SiX})_n$ auf verschiedenem Wege hergestellt werden⁴⁻⁷.

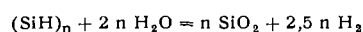
¹) R. Schwarz u. F. Heinrich, Z. anorg. allg. Chem. 221, 277 [1935].
²) A. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1701 [1923].
³) A. Stock u. K. Somieski, ebenda 54, 524 [1921]; 56, 251 [1923].
⁴) R. Schwarz u. A. Pflugmacher, ebenda 75, 1062 [1942].
⁵) R. Schwarz u. U. Gregor, Z. anorg. allg. Chem. 241, 395 [1939].
⁶) K. Askan u. E. Wiberg, Z. Naturforsch. 6b, 338 [1951].
⁷) M. Schmeißer, diese Ztschr. 66, 182 [1954].

Es ist uns nunmehr gelungen, durch geeignete Abwandlung des Verfahrens von Schmeißer⁷) auch das Siliciumsubhydrid $(\text{SiH})_n$ präparativ mit guten Ausbeuten und in befriedigender Reinheit darzustellen: Siliciumbromof orm wird in ätherischer Lösung mit Magnesium umgesetzt:



Das mit dem $(\text{SiH})_n$ gleichzeitig entstehende MgBr_2 kann durch seine Äther-Löslichkeit relativ leicht von ersterem getrennt werden. Hingegen gelang es noch nicht, das Polymerisat völlig Br-frei zu bekommen; die Bromwerte bleiben jedoch in niederen Grenzen.

$(\text{SiH})_n$ ist eine kräftig gelbe, feste Substanz von harter und spröder Konsistenz. An trockener Luft wird sie langsam, an feuchter Luft rascher oxydiert. Neutralem Wasser gegenüber ist sie verhältnismäßig resistent, bei alkalischem Milieu setzt stürmische Zersetzung unter Wasserstoff-Entwicklung ein:



Die strukturelle Untersuchung steht noch aus. Anzeichen deuten darauf hin, daß das erhaltene Produkt nicht ein hexagonales Schichtgitter (vergleichbar mit dem des Siloxens) enthält, sondern daß es sich um ein mehr oder weniger regellos räumlich vernetztes Polymerisat handelt.

Eingegangen am 17. Februar 1956 [Z 298]

Synthese und Reaktionsweise von unsymmetrischen Disulfiden

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL, Dr. H. TAUSENT und Dipl.-Chem. H. GRÄFJE*)

Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Durch Umsetzung von Sulfenylechloriden mit Mercaptocarbonsäuren sind folgende Disulfide (I-IV) dargestellt worden¹⁾:

	Fp °C	Ausbeute %
(I) $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	99-102,5	35,2
(II) $\text{H}_2\text{COOC-CH}_2\text{-S-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH(o)}$...	134-137	52,5
(III) $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH(m)}$	166-176	35,7
(IV) $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH(p)}$	178-183	36,5

Die Verbindungen besitzen eine polarisierte SS-Bindung und reagieren wegen ihrer hohen Alkaliempfindlichkeit sehr rasch mit Plumbit-Lösung. Durch Wärmezufuhr oder Lichteinstrahlung erleiden sie Radikaldissoziation. Die Disulfide konnten als Startkatalysatoren für die Polymerisation von Styrol und Acrylnitril benutzt werden. Beim Studium der Einwirkung von KCN bzw. von Na_2SO_3 wurde eine gerichtete Sprengung der SS-Bindung festgestellt. So entstand beispielsweise aus dem Disulfid II (freie Säure) nur Thioalicylsäure.

Zur Darstellung des gemischten Disulfides β -Carboxy- β -aminoäthyl-carboxymethyl-disulfid (V) und verwandter Systeme ist das von Ch. J. Cavalitto und Mitarbeitern²⁾ angegebene Verfahren, das auf der Umsetzung von Thiosulfinsäureestern mit Mercaptanen beruht ($\text{RSOSR} + 2 \text{ R'SH} \rightarrow 2 \text{ RSSR}' + \text{H}_2\text{O}$), gut brauchbar. Wir haben so die Disulfide V bis X dargestellt³⁾.

Die symmetrischen Disulfide entstehen dabei nur in geringer Menge durch Sekundärreaktionen, es sei denn, die Redoxpotentiale der Mercaptane liegen extrem ungünstig. Die Thiosulfinsäureester sind durch Oxydation der Disulfide mit Persäuren

	Fp °C	R _F -Werte ⁴⁾
(V) $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	166-167	0,38
(VI) $\text{HOOC-CH}_2\text{-S-S-CH(CH}_3\text{)-COOH}$	84-85	—
(VII) $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	178-181	0,49
(VIII) $\text{HOOC-CH(CH}_3\text{)-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	—	0,48
(IX) $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-C(CH}_3\text{)}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	—	0,18
(X) $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	170-171 ⁵⁾	0,19

glatt erhältlich³⁾; auch Verbindungen wie $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-SO-S-CH}_2\text{-NH}_2$ und $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-SO-S-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ waren (als Hydrochloride) leicht zugänglich.

*) II. Mitt., I. Mitt. vgl. A. Schöberl, H. Tausent u. A. Wagner, Naturwissenschaften 41, 426 [1954].
¹) Dissertation H. Tausent, T.H. Hannover 1955.
²) J. Amer. chem. Soc. 66, 1952 [1944]; 69, 1710 [1947].
³) Diplomarbeit H. Gräffe, Gießen 1955.
⁴) Absteigende Papierchromatographie; Schleicher und Schüll 2043b, Butanol-Eisessig-Wasser (2:1:1).
⁵) Fp des Monohydrochlorids.